



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 79/04, 79/06, H01M 8/10, 8/02, C08L 71/00, B01D 71/62, 71/80, C08L 81/06		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/54407 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1999 (28.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02755 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. April 1999 (16.04.99) (30) Prioritätsdaten: 198 17 374.1 18. April 1998 (18.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNI- VERSITÄT STUTTGART [DE/DE]; Lehrstuhl und Insti- tut für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Strasse 72, D-70199 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Werner-Voss-Weg 12, D-70619 Stuttgart (DE). ULRICH, Andreas [DE/DE]; Braungartweg 12, D-73734 Esslingen (DE). HÄRING, Thomas [DE/DE]; Aixheimer Strasse, D-70619 Stuttgart (DE). (74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; Von Kreisler Selting Werner, Deichmannhaus am Dom, D-50667 Köln (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: ENGINEERING IONOMERIC BLENDS AND ENGINEERING IONOMERIC BLEND MEMBRANES (54) Bezeichnung: ENGINEERING-IONOMERBLENDS UND ENGINEERING-IONOMERBLENDMEMBRANEN (57) Abstract The invention relates to novel compatible binary and tertiary cation exchange polymer and anion exchange polymer acid base blend membranes. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung sind neue kompatible binäre und ternäre Kationenaustauscherpolymer- und Anionenaustauscherpolymer-Säure-Base-Blendmembranen.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

ENGINEERING-IONOMERBLENDEN UND ENGINEERING- IONOMERBLENDMEMBRANEN

5 Gegenstand der Erfindung sind neue kompatible binäre und ternäre Kationenaustauscherpolymer- und Anionenaustauscherpolymer-Säure-Base-Blendmembranen.

10 Gegenstand der Erfindung ist des weiteren der Einsatz dieser binären und ternären Ionomerblendmembranen in Elektromembranprozessen wie Polymer-elektrolytmembran-brennstoffzellen (PEFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) und Elektrodialyse und in anderen Membranprozessen wie Dialyse- und Umkehrosmose, Diffusionsdialyse, Gaspermeation, Pervaporation und Perstraktion.

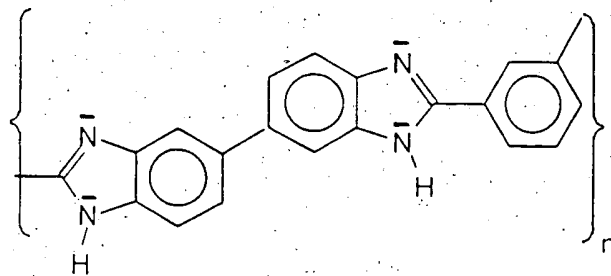
15 Für Anwendungen von Ionomermembranen wie Polymerelektrolytmembran-brennstoffzellen (PEMFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), Polymer-elektrolyt-membranelektrolyse (PEM-E) ist eine große chemische, mechanische und thermische Stabilität der Membran notwendig. Als bislang einziges
20 verfügbares kommerziell verfügbares Ionomer erfüllt das perfluorierte Ionomer Nafion® (Grot, W. G.: Perfluorinated Ion-Exchange Polymers and Their Use in Research and Industry, Macromolecular Symposia, 82, 161-172 (1994)) die hohen Anforderungen an die chemische, mechanische und thermische Stabilität (Ledjeff, K.; Heinzl, A.; Mahlendorf, F.; Peinecke, V.: Die reversible Membran-Brennstoffzelle, Dechema-Monographien Band 128, VCH Verlagsgesellschaft,
25 103-118 (1993)). Jedoch weist es diverse Nachteile auf, die die Suche nach Alternativmaterialien notwendig machen:

Es ist sehr teuer (DM 1400.-/m²). Das sehr komplexe Herstellverfahren beinhaltet hochtoxische Zwischenstufen (siehe Grot, W. G.). Die Umweltverträglichkeit von
30 Nafion® ist kritisch zu bewerten: als perfluoriertes Polymer ist es schwer abbaubar. Die Recyclierbarkeit von Nafion® ist fraglich.

Bei Versuchen der Anwendung von Nafion® in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wurde festgestellt, daß es besonders bei Verwendung von reinem Methanol eine sehr hohe Methanol-Permeabilität aufweist (Surampudi, S., Narayanan, S. R.; Vamos, E.; Frank, H.; Halpert, G.; LaConti, A.; Kosek, J.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A.: Advances in direct oxidation methanol fuel cells, J. Power Sources, 47, 377-385 (1994)) was die Energieeffizienz der DMFC durch Mischpotentialbildung stark verschlechtert.

Als Alternativmaterialien für die perfluorierten Ionomere kommen Arylhauptketten-Ionenaustauscherpolymere wie sulfoniertes Polyethersulfon (Nolte, R.; Ledjeff, K.; Bauer, M.; Mülhaupt, R.: Partially Sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A Versatile Proton Conducting Membrane Material for Modern Energy Conversion Technologies Journal of Membrane Science 83, 211-220 (1993)) und sulfoniertes Poly(etheretherketon) (Helmer-Metzmann, F.; Ledjeff, K.; Nolte, R., et al.: Polymerelektrolyt-Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung EP 0 574 791 A2) in Betracht, die als Nachteil jedoch eine hohe Sprödigkeit bei Austrocknung aufweisen, was für ihre Anwendung beispielsweise in Membranbrennstoffzellen ungünstig ist.

Bei der Suche nach thermisch und mechanisch hochstabilen Polymeren stößt man auf Polyimide, Imidazol enthaltende Polymere und Benzimidazole, die wie das Polybenzimidazol PBI Poly[(2,2'-m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] der allgemeinen Formel:



und das Polyetherimid Poly[2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)phenylpropan-2-

Phenylen-Bisimid] exzellente thermische Stabilitäten zeigen (Musto, P.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J.: Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermooxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole/polyetherimide blend, Polymer, 34(12), 2934-2945 (1993)).

5

Polybenzimidazole können mittels verschiedener Methoden sulfoniert werden. Ein möglicher Weg ist folgende Reaktionsfolge (Gieselman, M. B.; Reynolds, J. R.: Water-Soluble Polybenzimidazole-Based Polyelectrolytes, Macromolecules 25(18), 4832-4834 (1992):

10

1. Deprotonierung des Imidazol-N-H mit LiH in DMAc
- 2a. Reaktion des deprotonierten Polymers mit Propansulton zum Polybenzimidazol-N-Propansulfonat
- 2b. Reaktion des deprotonierten Polymers mit Na-4-(bromomethyl)benzolsulfonat zum Polybenzimidazol-N-Benzylsulfonat.

15

In einem Patent ist ein weiterer Weg zum Erhalt von sulfonierten Polybenzimidazolen beschrieben (Sansone, M. J.; Gupta, B.; Forbes, C. E.; Kwiatak, M. S.: Sulfalkylation of Hydroxyethylated Polybenzimidazole Polymers US 4,997,892) der folgende Reaktionsfolge beinhaltet:

20

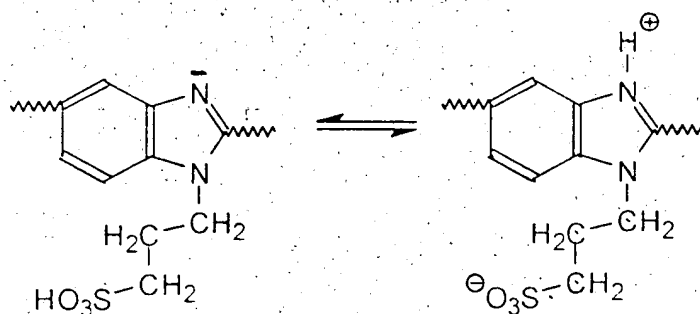
1. Reaktion von Polybenzimidazol an der N-H-Gruppe des Imidazolrings mit Ethylencarbonat in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidinon zum hydroxyethylierten Polybenzimidazol N-(CH₂)₂OH
2. Deprotonierung der OH-Gruppe des hydroxyethylierten Polybenzimidazols mit einer geeigneten Base zum hydroxyethylierten Polybenzimidazol-Anion N-(CH₂)₂O⁻
3. Reaktion des hydroxyethylierten Polybenzimidazol-Anions N-(CH₂)₂O⁻ mit einem Sulton, z. B. Propansulton, zum sulfoalkylierten Polymer N-(CH₂)₂O(CH₂)₃-SO₃⁻.

25

30

Es hat sich gezeigt, daß die exzellente thermische Stabilität von

Polybenzimidazolen mit diesen Sulfonierungsmethoden zum Teil erhalten bleibt (siehe Gieselman et al.). Für manche Anwendungen der erwähnten sulfonierten Polybenzimidazole, wie zum Beispiel für ihren Einsatz in Membranbrennstoffzellen kann es jedoch von Nachteil sein, daß sie -CH₂-Gruppen aufweisen, die zu einer schlechteren Oxidationsstabilität als bei rein aromatischen sulfonierten Polymeren führen. Außerdem können die sulfonierten Polybenzimidazole in der protonierten Form innere Salze bilden, die die Protonenleitfähigkeit gemäß dem folgenden Reaktionsschema



herabsetzen. Desweiteren können die sulfonierten Polybenzimidazole durch Störung der Kettenkonformation durch den Substituenten einen Teil ihrer mechanischen Stabilität verlieren.

Polybenzimidazol kann mittels folgender Methode unter Erhalt eines gegebenenfalls wasserlöslichen Anionenaustauscherpolymers an beiden Imidazol-N alkyliert werden (Hu, Ming; Pearce, Eli. M.; Kwei, T.K.: Modification of Polybenzimidazole: Synthesis and thermal stability of Poly (N₁-methylbenzimidazol) und Poly (N₁, N₃ - Dimethylbenzimidazol) Salt Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 31, 553-561, 1993):

1. Deprotonierung des Imidazol-N-H mittels LiH zum N-Li-Salz in DMAc oder NMP
2. Alkylierung des Li-Salzes =N-Li mit Methyljodid zu =N-CH₃

3. Reaktion des methylierten Polybenzimidazols mit einem Überschuß an Methyljodid bei 80°C unter Erhalt von Poly-(N1,N3-Dimethylbenzimidazolium)-Dijodid.
- 5 Der Nachteil dieses Poly-(N1,N3-Dimethylbenzimidazolium)-Jodids ist seine schlechte thermische Stabilität (Thermogravimetrie: Beginn Gewichtsverlust bei 180°C (Aufheizgeschwindigkeit 10°/min)). Dieser Gewichtsverlust kann mit der Abspaltung von Methyljodid unter Bildung des monomethylierten Polybenzimidazols und damit Verlust der Anionenaustauschereigenschaften des
- 10 Polymers erklärt werden.

In der Patentliteratur findet sich eine Arbeit, bei der Blends/Mischungen aus niedermolekularen nichtwässrigen Amphoteren und hochmolekularen Säuren (Protonendonatoren) bzw. hochmolekularen Amphoteren und niedermolekularen

15 Säuren beansprucht werden (Kreuer, K. D.; Fuchs, A.; Maier, J.; Frank, G.; Soczka-Guth, Th.; Clauß, J.: Protonenleiter mit einer Temperaturbeständigkeit in einem weiten Bereich und guten Protonenleitfähigkeiten, DE 196 32 285 A1). Dabei sind die Amphotere heterocyclische und heteroaromatische N-haltige Verbindungen, darunter u. a. auch Imidazol bzw. Benzimidazol oder Imidazol bzw.

20 Benzimidazol enthaltende organische niedermolekulare, oligomere oder hochmolekulare Verbindungen, die als Protonensolvens wirken, wobei die im System vorhandenen Säuren die Protonendonatoren für die Amphotere sind. „Protonensolvens“ bedeutet, daß die Protonen über die Amphoteren-Moleküle oder -Gruppen geleitet werden.

25 In DE 196 32 285 A1 werden als Anwendungsbeispiele nur die Herstellung und Charakterisierung von Blends aus sulfonierten Polyetherketonen und Imidazol bzw. Pyrazol präsentiert, wobei die Blends mit 10 Imidazol- bzw. Pyrazolmolekülen die besten Protonenleitfähigkeiten zeigen. Die gute

30 Protonenleitfähigkeit dieser Blends ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Imidazol- bzw. Pyrazolmoleküle in der Polymermatrix hochbeweglich sind. Diese hohe Beweglichkeit der niedermolekularen Heterocyclen birgt die Gefahr, daß diese u. U. wieder aus der sauren Polymermatrix ausgetragen werden können, insbesondere wenn sie im molaren Überschuß gegenüber den

35 Säuregruppierungen vorliegen, und insbesondere bei Temperaturen von größer

200-250°C (Siedetemperatur Imidazol: 256°C; Siedetemperatur Pyrazol: 186°C). Beispiele der Protonenleitfähigkeiten von Blends aus hochmolekularen polymeren Säuren und hochmolekularen Imidazol- oder Pyrazolgruppen enthaltenden Polymeren werden in DE 196 32 285 A1 nicht gegeben. Die wasserfreie Protonenleitfähigkeit von Blends aus Polybenzimidazolen und polymeren Sulfonsäuren (für eine wasserfreie Protonenleitung muß die Imidazolkomponente im molaren Überschuß vorliegen), dürfte, falls überhaupt existent, sehr gering sein, da die Beweglichkeit von Polybenzimidazolen, insbesondere wenn sich die Imidazolgruppen in der Polymerhauptkette befinden, viel geringer ist als die Beweglichkeit von Imidazol bzw. Pyrazol.

Alle sulfonierten Arylpolymere zeigen eine große Sprödigkeit bei Austrocknung, welche bei ihrem Einsatz in der Brennstoffzelle beispielsweise bei Lastwechselvorgängen auftreten kann. Außerdem ist die thermische Stabilität der sulfonierten Arylpolymere immer noch verbesserungswürdig. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Verringerung der Sprödigkeit und die weitere Erhöhung der thermischen Stabilität der sulfonierten Arylpolymer-Ionomermembranen ein vorrangiges Ziel bei ihrer Weiterentwicklung für den Dauerbetrieb in PEM-Brennstoffzellen, PEM-Elektrolyse und anderen (Elektro)membranprozessen, bei denen die Membranen großen Belastungen ausgesetzt sind, sein muß.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung werden Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen hergestellt, die sich durch exzellente chemische, mechanische und thermische Stabilitäten auszeichnen und die zusammengesetzt sind aus:

- (1a) einem Kationenaustauscherpolymer gegebenenfalls mit Aryl- und/oder Hetarylpolymerhauptkette mit SO_3X -Gruppierungen (X=beliebiges Kation einschließlich Wasserstoff)
- oder aus:
- (1b) einem Anionenaustauscherpolymer mit quaternären Ammoniumgruppen, Pyridiniumgruppen, Imidazoliniumgruppen, Pyrazoliniumgruppen, Triazoliniumgruppen, Tetrazoliniumgruppen etc.

und

(2) Benzimidazol, Imidazol und/oder andere heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen, insbesondere Oxazol-, Isooxazol-, Carbazol-, Indol-, Isoindol-, Thiazol-, Isothiazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Imidazolidin-, Indazol-, 1,2,3-Oxadiazol-, 1,2,3-Thiadiazol-, 1,2,4-Thiadiazol-, 1,2,3-Triazol-, Benzotriazol-, 1,2,4-Triazol-, Tetrazol-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyrrazolgruppen enthaltenden Polymeren und gegebenenfalls (bei ternären Ionomerblendmembranen) außerdem:

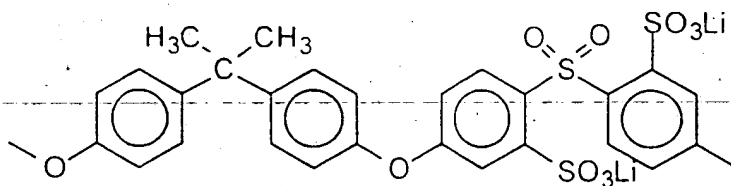
(3) anderen primären, sekundären oder tertiären basischen Stickstoff enthaltenden Polymeren wie Poly(4-vinylpyridin), Poly(2-vinylpyridin), Poly(4-vinylpyridin) oder Poly(2-vinylpyridin) enthaltenden (Block)copolymeren, Poly(sulfon-ortho-sulfon-diamin), Poly(sulfon-ortho-ether-diamin), Poly(anilin), Poly(ethylenimin).

Erfindungsgemäß sind also folgende Kombinationen:

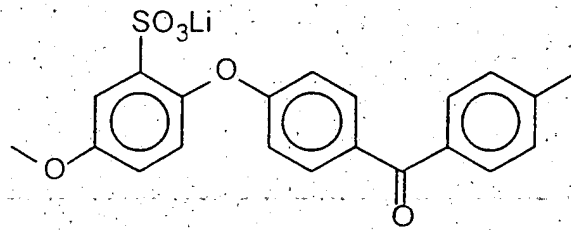
Binäre Blends: 1a-2 oder 1b-2

Ternäre Blends: 1a-2-3 oder 1b-2-3

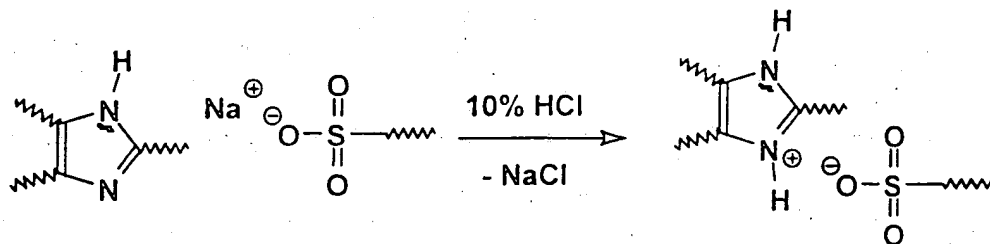
Es wurde nun überraschend festgestellt, daß bei der Mischung eines polymeren Sulfonsäuresalzes, beispielsweise Poly(ethersulfon-Lithiumsulfonat) der nachfolgenden Formel



mit einer Sulfonatgruppen pro Wiederholungseinheit erhältlich nach Kerres, J.; Cui, W.; Reichle, S.: New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfonation-oxidation Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 34, 2421-2438 (1996) oder Poly(etheretherketon-Lithiumsulfonat) der nachfolgenden Formel



- 5 mit einer Sulfonatgruppe pro Wiederholungseinheit erhältlich nach Helmer-Metzmann et al. mit nur 3-25 Gewichtsprozent eines Polybenzimidazols PBI, Celazol[®], eine ionenleitende Polymerblendmembran erhalten wird, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet:
- 10 - eine starke Verbesserung der mechanischen Festigkeit gegenüber der jeweiligen reinen polymeren Sulfonsäure (dem jeweiligen polymeren Sulfonsäuresalz);
- wasserlösliche polymere Sulfonsäuresalze verlieren überraschenderweise
- 15 nach dem Zusammenmischen mit PBI ihre Wasserlöslichkeit aufgrund der Wechselwirkungen der Polymerketten der Blendkomponenten (Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen).
- die Blends der polymeren Sulfonsäuren mit PBI weisen eine hohe
- 20 thermische Stabilität bereits bei überraschend geringen Gehalten von PBI im Blend (3-10%) auf, verursacht durch Protonenübertragung von der Sulfonsäure auf den basischen Polybenzimidazol-Stickstoff unter Polysalzbildung und durch die hohe thermische Stabilität des PBI.
- 25 Werden die Blends aus Sulfonsäuresalz und PBI in verdünnter Mineralsäure (z. B. 10% HCl oder 10% H₂SO₄) nachbehandelt, so entstehen durch Protonenübertragung auf den basischen Imidazol-N ionische Vernetzungsbrücken zwischen der sauren und der basischen Blendkomponente gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema



Diese ionischen Vernetzungsbrücken sind für die hohe thermische und mechanische Stabilität der erfindungsgemäßen Säure-Base-Blends verantwortlich.

Die wesentlichen Unterschiede der in der vorliegenden Erfindung beanspruchten Blends gegenüber der DE 196 32 285 sind:

- die erfindungsgemäßen Blends werden ausschließlich in wässrigem Medium eingesetzt, d. h. hier ist Wasser der Ampholyt (siehe die Anwendungsbeispiele, bei der die Protonenleitfähigkeit bzw. der Protonenwiderstand in 0,5-molarer wässriger HCl gemessen wurde).
- bei den erfindungsgemäßen Säure-Base-Blends fungiert das Imidazol, Benzimidazol oder andere basische N-haltige heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Gruppen enthaltende Polymer ausschließlich als Base, d. h. es bildet durch Protonenübertragung von der Säurekomponente ionische Bindungen zu dieser aus. Wie IR-spektroskopische Messungen ergeben haben, dissoziiert das Proton vom Imidazolium-Kation in wässrigem Medium nicht mehr ab, da die Imidazolgruppierung eine starke Base ist (pK^b etwa 9-10).
- bei den erfindungsgemäßen Säure-Base-Blends läuft die Protonenleitung ausschließlich über die Sulfonsäuregruppen der sauren Blendkomponente. Aus diesem Grunde werden in der vorliegenden Erfindung Säure-Base-Blends bevorzugt, die die saure Komponente im molaren Überschuß enthalten.
- Binäre Anionenaustauscher-Blends aus Imidazol enthaltenden Polymeren und aus Anionenaustauscherpolymeren und ternäre Blends werden in DE 196 32 285 A1 nicht offenbart. Insbesondere die Blends aus Imidazol enthaltenden Polymeren, polymeren Säuren und einem weiteren basischen Polymer sind sehr vielversprechend, da bei diesen Blends die mechanische und thermische Stabilität noch weiter verbessert werden kann.

Bei der Herstellung von ternären Ionomerblendmembranen aus:

- sulfoniertem PEEK/PSU
- Polybenzimidazol
- aminiertem PSU

5 wurde überraschenderweise festgestellt, daß diese Blends ebenfalls eine sehr gute mechanische Stabilität und eine hohe thermische Beständigkeit aufweisen.

Es ist möglich, auch PBI-haltige Anionenaustauscherpolymerblends und Anionenaustauscher-polymerblendmembranen herzustellen, wobei das PBI als mechanisch und thermisch stabilisierende Komponente fungiert:

- 10 - So kann PBI zusammen mit Poly(4-vinylpyridin) in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel gelöst werden. Der Polymerlösung wird danach ein Gemisch von monofunktionellen und difunktionellen Halogenalkanen (beispielsweise ein Gemisch von 1,6-Dijodhexan und 1-Jodhexan) hinzugefügt. Während des Abdampfens des Lösungsmittels findet eine Alkylierung des Pyridin-N zum
- 15 Pyridiniumsalz statt, unter teilweiser Vernetzung (durch die difunktionellen Halogenalkane, beispielsweise 1,6-Dijodhexan). Das Halogen-Anion verbleibt im entstandenen Anionenaustauscherpolymer als austauschbares Gegenion.
- Ein weiterer Typ Anionenaustauscherpolymerblendmembran kann durch gemeinsame Auflösung von Poly(N₁,N₃-Dimethylbenzimidazolium)-Jodid (11)
- 20 und Polybenzimidazol in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie z. B. DMAc, NMP oder DMSO und nachfolgender Abdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur hergestellt werden.

Beispiel 1:

- 25 Herstellung von Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PEEK und PBI

10,067 g einer 20,16%igen Lösung von sulfoniertem Poly(etheretherketon) (Ionenaustauscherkapazität 1,8 meq SO₃H/g Polymer) und 26,8 g einer 1,875%igen Lösung von Polybenzimidazol CELAZOL® (Poly[2,2'-(m-phenylen)-

30 5,5'-bibenzimidazol]) wurden in N-Methylpyrrolidon gemischt. Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca. 300 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120-140°C abgedampft. Die

Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löst sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60-80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20-80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

5

Charakterisierungsergebnisse:

Ionenaustauscherkapazität: 1,06 meq SO₃H/g Polymer

Dicke: 20 µm

Quellung (H₂O, RT, H⁺-Form): 22,8%

10. Flächenwiderstand (RT, H⁺-Form): 0,116 Ωcm² (gemessen in 0,5 N HCl)

spezif. Widerstand (RT, H⁺-Form): 58,125 Ωcm

thermische Stabilität (aus DSC, TGA): Beginn Zersetzung: ≈350°C
(Bedingungen: Luft, Aufheizrate 20°C/min)

15

Beispiel 2:

Herstellung von Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PSU und PBI

20

Das PBI und das sulfonierte PSU Udel in der SO₃Li-Form wurden zu einer homogenen Lösung vereinigt (Daten sh. Tab. 1). Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca. 300 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120-140°C abgedampft. Die Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löste sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60-80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20-80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

25

30 Tab.1: Daten der Herstellung und Charakterisierung von Blendmembranen aus sulfoniertem PSU und dem Polybenzimidazol PBI Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-

bibenzimidazol]

Membran [Nr]	Menge PBI [g]	Menge PSU [g]	PBI-Gehalt Membran [Gew%]	Kapazität $\frac{\text{meq SO}_3\text{H}}{\text{g Polymer}}$	Quellung [%]	$R_a^{H^+}$ [Ωcm^2]	$R_{sp}^{H^+}$ [Ωcm]
58*	0,25¥	2,7	8,5	2,087	118	0,107	6,56
60*	0,357****	1,428	20	1,068	30,8	0,178	46,78
61*	0,357†	2,023	15	1,457	43,26	0,074	16,5
62*	0,357_	3,213	10	1,842	107,5	0,061	6,65
68*	0,357	1,071	25	0,83	17,26	0,497	292,35
57**	0,25	2,25***	10	0,46	8,75	0,718	194,05
69**	0,357#	7,14	5	1,12	14,56	0,119	51,85

¥ in 13,75 g NMP gelöst

5 * mit wasserlöslichem PSU, Kapazität 2,5 meq $\text{SO}_3\text{H/g}$

** mit wasserunlöslichem PSU, Kapazität 1,6 meq/g

*** als 15 Gew%ige Lösung in NMP

**** als 1,785 Gew%ige Lösung

† als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 6,557 g NMP

10 _ als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 19,647 g NMP

als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 50 g NMP

Beispiel 3:

15 Herstellung eines ternären Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PEEK, PBI und
aminiertem PSU

22,5 g einer 20 Gew%igen Lösung von sulfoniertem Poly(etheretherketon) (Ionenaustauscherkapazität 1,9 meq $\text{SO}_3\text{H/g}$ Polymer) wurden in DMAc mit 10 g einer 6,4 Gew%igen Lösung von Polybenzimidazol PBI CELAZOL® (Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] in DMAc (PBI-Lösung mit Zusatz von LiCl) gemischt. Danach wurde der Polymerlösung noch 10 g einer 15 Gew%igen

20

Lösung von Poly(sulfon-ortho-sulfon-diamin) in NMP hinzugefügt und bis zur Homogenisierung gerührt. Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca. 400 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120-140°C abgedampft. Die Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löste sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60-80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20-80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

10 Charakterisierungsergebnisse:

Ionenaustauscherkapazität: 0,93 meq SO₃H/g Polymer

Dicke: 54 µm

Quellung (H₂O, RT, H⁺-Form): 25,6%

Flächenwiderstand (RT, H⁺-Form): 0,62 Ωcm² (gemessen in 0,5 N HCl)

15

spezif. Widerstand (RT, H⁺-Form): 114,82 Ωcm

thermische Stabilität (aus DSC, TGA): Beginn Zersetzung ≈ 300°C
(Bedingungen: Luft, Aufheizrate 5°C/min)

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen
5 von polymeren Sulfonsäuren oder Sulfonsäuresalzen, polymeren Phosphonsäuren oder Phosphonsäuresalzen und/oder polymeren Carbonsäuren oder Carbonsäuresalzen und einem Imidazol, Benzimidazol- und/oder andere heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen wie Oxazol-, Isooxazol-, Carbazol-, Indol-, Isoindol-, Thiazol-,
10 Isothiazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Imidazolidin-, Indazol-, 1,2,3-Oxadiazol-, 1,2,3-Thiadiazol-, 1,2,4-Thiadiazol-, 1,2,3-Triazol-, Benzotriazol-, 1,2,4-Triazol-, Tetrazol-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyrrazolgruppen enthaltenden Polymer ggf. unter Addition von LiCl in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln umsetzt und aus den Lösungen das Lösungsmittel verdampft.

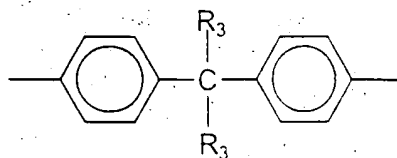
15

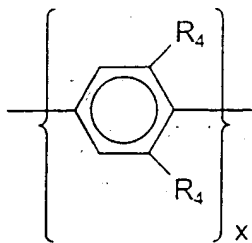
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymeren Sulfonsäuren-, Phosphonsäuren- und/oder Carbonsäuren oder Salze die ausgewählt sind aus Polyetheretherketonen, Polyethersulfonen, Polyphenylsulfonen, Polyphenylensulfiden und/oder Polyphenylenoxiden.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Sulfonsäure-, Phosphonsäure- und/oder Carbonsäuresalze ausgewählt aus Polymeren die als Reptiereinheit aromatische Kern-Stukturen der Formeln R₁ oder R₂ aufweisen, wobei

25

(R₁)

(R₂)

wobei

R₃ für Wasserstoff, Trifluormethyl oder C_nH_{2n+1}, mit n = 1 bis 10, insbesondere

5 Methyl

R₄ für Wasserstoff, C_nH_{2n+1} mit n = 1 bis 10, insbesondere Methyl oder Phenyl und

x für 1, 2 oder 3 steht,

die über Brückengruppen R₅, R₆, R₇ oder R₈ verknüpft sind, wobeiR₅ für -O- und10 R₆ für -SO₂-,R₇ für $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ - undR₈ für -S- stehen

insbesondere,

Poly(etheretherketone) mit ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₇]_n; x = 1, R₄=H)15 Poly(ethersulfone) ([R₁-R₅-R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x=1, R₄=H),Poly(ethersulfone) ([R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x=1, R₄=H),Poly(phenylsulfone) ([R₂]₂-R₅-R₂-R₆-R₂]_n; R₂: x=2, R₄=H),Polyetherethersulfone ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₆]_n-[R₅-R₂-R₆-R₂]_m; R₂: x=1, R₄=H, $\frac{n}{m}=0,18$),Poly(phenylensulfide) ([R₂-R₈]_n; R₂: x=1, R₄=H) und/oder20 Poly(phenylenoxide)-([R₂-R₅]_n; R₄=CH₃)-mit den-Imidazolgruppen oder-Benzimida-
zolgruppen enthaltenden Polymeren umgesetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst eine polymere Sulfonsäure, Phosphonsäure und/oder Carbonsäure in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auflöst, eine dem Gehalt an Säuregruppen äquivalente Menge eines primären, sekundären oder tertiären Amins zufügt, der Lösung danach ein festes oder in einem dipolar-aprotischen

Lösungsmittel gelöstes Polymer zusetzt, das Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen und/oder heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen gemäß Anspruch 1 aufweist, und dieses Polymer auch in der Lösung auflöst.

5

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung aus polymerer Sulfonsäure oder polymerem Sulfonsäuresalz, polymerer Phosphonsäure oder polymerem Phosphonsäuresalz, polymerer Carbonsäure oder polymerem Carbonsäuresalz und Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen und/oder andere heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen enthaltendem Polymer gemäß Anspruch 1 ein weiteres Polymer zusetzt, welches primäre, sekundäre oder tertiäre basische Stickstoffgruppen aufweist und dieses Polymer in der Lösung auflöst.

10

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die SO_3H -, PO_3H_2 - oder COOH -Form der Blends durch Nachbehandlung des Blendpolymers oder der Blendpolymermembran in verdünnten Mineralsäuren bei Temperaturen von 20 bis 80 °C herstellt.

15

7. Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1-6.

8. Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscher-Blendpolymeren oder Anionenaustauscher-Blendpolymermembranen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anionenaustauscherpolymer oder seine tertiäre basische Stickstoffgruppen enthaltende Vorstufe in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auflöst, dann ein Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer oder seine Lösung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel hinzufügt, dann eine niedermolekulare Monohalogen- und/oder Dihalogenverbindung zur Lösung hinzufügt, und aus diesen Lösungen das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erniedrigtem Druck verdampft.

20

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die

Stickstoffgruppen enthaltende Vorstufe ausgewählt ist aus Poly(4-vinylpyridin), Poly(2-vinylpyridin), Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-dialkylamin), Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-alkylamin), Poly(ethersulfon-ortho-ether-dialkylamin) und/oder Poly(ethersulfon-ortho-ether-alkylamin).

5

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anionenaustauscherpolymer oder seine Halogenmethylgruppen -CH₂-Hal enthaltende Vorstufe, insbesondere chlormethyliertes Polystyrol in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auflöst, dann ein Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer oder seine Lösung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel hinzufügt, dann ein niedermolekulares tertiäres Amin und/oder Diamin zur Lösung hinzufügt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in den binären Polymerlösungen vor der Lösungsmittelabdampfung noch ein drittes Polymer auflöst.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das dritte Polymer ein Aryl-Hauptkettenpolymer ist, welches die in Anspruch 2 aufgeführten Reptiereinheiten aufweist und das primäre Aminogruppen trägt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer Poly[(2,2'-m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] einsetzt.

25

14. Anionenaustauscher-Blendpolymere oder Anionenaustauscher-Blendpolymermembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 12.

15. Blendpolymere und Blendpolymermembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14.

30

16. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis

15 in Form dünner Folien (Membranen) als protonenleitender Elektrolyt in Membranbrennstoffzellen (H₂-Polymerelektrolytbrennstoffzellen oder Direkt-methanolbrennstoffzellen), in der Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse, in der wässrigen oder nichtwässrigen Elektrodialyse oder in der Diffusionsdialyse
5 eingesetzt werden.

17. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis 15 in Form dünner Folien (Membranen) oder in Form von Hohlfasern in der Pervaporation, Perstraktion, Gastrennung, Dialyse, Ultrafiltration, Nanofiltration
10 oder Umkehrosmose.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 79/04, 79/06, H01M 8/10, 8/02, C08L 71/00, B01D 71/62, 71/80, C08L 81/06, C08J 5/22	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/54407 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1999 (28.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02755 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. April 1999 (16.04.99) (30) Prioritätsdaten: 198 17 374.1 18. April 1998 (18.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVERSITÄT STUTTGART [DE/DE]; Lehrstuhl und Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Strasse 72, D-70199 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Werner-Voss-Weg 12, D-70619 Stuttgart (DE); ULRICH, Andreas [DE/DE]; Braungartweg 12, D-73734 Esslingen (DE); HÄRING, Thomas [DE/DE]; Aixheimer Strasse, D-70619 Stuttgart (DE). (74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; Von Kreislser Selting Werner, Deichmannhaus am Dom, D-50667 Köln (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 9. März 2000 (09.03.00)
(54) Title: ENGINEERING IONOMERIC BLENDS AND ENGINEERING IONOMERIC BLEND MEMBRANES (54) Bezeichnung: ENGINEERING-IONOMERBLENDS UND ENGINEERING-IONOMERBLENDMEMBRANEN (57) Abstract The invention relates to novel compatible binary and tertiary cation exchange polymer and anion exchange polymer acid base blend membranes. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung sind neue kompatible binäre und ternäre Kationenaustauscherpolymer- und Anionenaustauscherpolymer-Säure-Base-Blendmembranen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 99/02755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L79/04 C08L79/06 H01M8/10 H01M8/02 C08L71/00
B01D71/62 B01D71/80 C08L81/06 C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L H01M B01D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 32 285 A (HOECHST AG) 19 February 1998 (1998-02-19) cited in the application. claims 1,6,8-10 page 4, line 30 - line 41 page 2, line 4 - line 5 ---	1-3,7, 14-16
X	US 4 020 142 A (DAVIS HOWARD J ET AL) 26 April 1977 (1977-04-26) example IV ---	7,14-17
A	US 4 842 740 A (CHUNG TAI-SHUNG ET AL) 27 June 1989 (1989-06-27) example 1 ---	1-17
A	US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) claims 1,2,9 ---	1-17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 1999

Date of mailing of the international search report

17. 01. 2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/02755

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 599 639 A (SANSONE MICHAEL J ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) claim 1; example 1 ---	1
A	US 5 393 432 A (TSUYUMOTO MICHIO ET AL) 28 February 1995 (1995-02-28) claim 1 ---	1
X	US 5 008 339 A (ANSON FRED C ET AL) 16 April 1991 (1991-04-16) claims 1,5; examples 1,2 column 6, line 42 - line 44 column 5, line 1 - line 20 ---	14,15
A	US 4 898 917 A (SANSONE MICHAEL J) 6 February 1990 (1990-02-06) example 1 abstract ---	8-17
A	EP 0 354 040 A (HOECHST CELANESE CORP) 7 February 1990 (1990-02-07) claims 1-3 example 1 ---	8-17
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 4, 22 July 1992 (1992-07-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 30999j, CHANDRA M. ET AL: "Removal of Uranium from acidic sulfate solution by ion exchange on polyvinyl pyridine and polybenzimidazole" page 286; XP002124110 abstract & REACT. POLYM.R, vol. 17, no. 2, 1992, pages 159-174, ---	8-17
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 14, 1 October 1990 (1990-10-01) Columbus, Ohio, US; abstract no. 116309p, MAKHIJA S. ET AL: "Miscibility studies in blends of polybenzimidazoles and poly(4-vinylpyridine)." XP002124111 abstract & POLYMER. ENG. SCI. I, vol. 30, no. 13, 1990, -----	8-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02755

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

The International Searching Authority has found that this international application contains several (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 1-7, 14-17 (in part)

Method for the production of acid-base polymeric membranes and the use thereof.

2. Claims: 8-13, 14-17 (in part)

Method for the production of anion exchange-blended polymer membranes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/EP 99/02755

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19632285	A	19-02-1998	WO 9807164 A EP 0917716 A	19-02-1998 26-05-1999
US 4020142	A	26-04-1977	NONE	
US 4842740	A	27-06-1989	DK 383289 A EP 0354040 A JP 2107320 A	06-02-1990 07-02-1990 19-04-1990
US 5525436	A	11-06-1996	AU 4017595 A EP 0787369 A JP 11503262 T WO 9613872 A	23-05-1996 06-08-1997 23-03-1999 09-05-1996
US 5599639	A	04-02-1997	JP 9073908 A	18-03-1997
US 5393432	A	28-02-1995	JP 1946471 C JP 5301035 A JP 6091949 B BR 9206314 A DE 69229795 D EP 0609446 A WO 9322040 A	10-07-1995 16-11-1993 16-11-1994 07-11-1995 16-09-1999 10-08-1994 11-11-1993
US 5008339	A	16-04-1991	NONE	
US 4898917	A	06-02-1990	NONE	
EP 0354040	A	07-02-1990	US 4842740 A DK 383289 A JP 2107320 A	27-06-1989 06-02-1990 19-04-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Joneses Aktenzeichen
PCT/EP 99/02755

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08L79/04 C08L79/06 H01M8/10 H01M8/02 C08L71/00 B01D71/62 B01D71/80 C08L81/06 C08J5/22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08L H01M B01D C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 32 285 A (HOECHST AG) 19. Februar 1998 (1998-02-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6,8-10 Seite 4, Zeile 30 - Zeile 41 Seite 2, Zeile 4 - Zeile 5	1-3,7, 14-16
X	US 4 020 142 A (DAVIS HOWARD J ET AL) 26. April 1977 (1977-04-26) Beispiel IV	7,14-17
A	US 4 842 740 A (CHUNG TAI-SHUNG ET AL) 27. Juni 1989 (1989-06-27) Beispiel 1	1-17
A	US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11. Juni 1996 (1996-06-11) Ansprüche 1,2,9	1-17
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertätiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertätiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
26. November 1999		17. 01. 2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661-epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter O'Sullivan, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/02755

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 599 639 A (SANSONE MICHAEL J ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Anspruch 1; Beispiel 1	1
A	US 5 393 432 A (TSUYUMOTO MICHIO ET AL) 28. Februar 1995 (1995-02-28) Anspruch 1	1
X	US 5 008 339 A (ANSON FRED C ET AL) 16. April 1991 (1991-04-16) Ansprüche 1,5; Beispiele 1,2 Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 44 Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 20	14,15
A	US 4 898 917 A (SANSONE MICHAEL J) 6. Februar 1990 (1990-02-06) Beispiel 1 Zusammenfassung	8-17
A	EP 0 354 040 A (HOECHST CELANESE CORP) 7. Februar 1990 (1990-02-07) Ansprüche 1-3 Beispiel 1	8-17
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 4, 22. Juli 1992 (1992-07-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 30999j, CHANDRA M. ET AL: "Removal of Uranium from acidic sulfate solution by ion exchange on polyvinyl pyridine and polybenzimidazole" Seite 286; XP002124110 Zusammenfassung & REACT. POLYM.R., Bd. 17, Nr. 2, 1992, Seiten 159-174,	8-17
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 14, 1. Oktober 1990 (1990-10-01) Columbus, Ohio, US; abstract no. 116309p, MAKHUJA S. ET AL: "Miscibility studies in blends of polybenzimidazoles and poly84-vinylpyridine)." XP002124111 Zusammenfassung & POLYMER. ENG. SCI. I, Bd. 30, Nr. 13, 1990,	8-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02755

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7,14-17 (Teil)

Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Polymermembranen und Ihre Verwendungen.

2. Ansprüche: 8-13,14-17(Teil)

Verfahren zur Herstellung von Anionenaustaucher-Blendpolymermembranen und Ihre Verwendungen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19632285 A	19-02-1998	WO 9807164 A EP 0917716 A	19-02-1998 26-05-1999
US 4020142 A	26-04-1977	KEINE	
US 4842740 A	27-06-1989	DK 383289 A EP 0354040 A JP 2107320 A	06-02-1990 07-02-1990 19-04-1990
US 5525436 A	11-06-1996	AU 4017595 A EP 0787369 A JP 11503262 T WO 9613872 A	23-05-1996 06-08-1997 23-03-1999 09-05-1996
US 5599639 A	04-02-1997	JP 9073908 A	18-03-1997
US 5393432 A	28-02-1995	JP 1946471 C JP 5301035 A JP 6091949 B BR 9206314 A DE 69229795 D EP 0609446 A WO 9322040 A	10-07-1995 16-11-1993 16-11-1994 07-11-1995 16-09-1999 10-08-1994 11-11-1993
US 5008339 A	16-04-1991	KEINE	
US 4898917 A	06-02-1990	KEINE	
EP 0354040 A	07-02-1990	US 4842740 A DK 383289 A JP 2107320 A	27-06-1989 06-02-1990 19-04-1990

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)